

**SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**

**Publication number:** JP6250324

**Publication date:** 1994-09-09

**Inventor:** KANEKO SATOSHI; TANAKA AKIRA

**Applicant:** MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

**Classification:**

**- international:** **G03C1/06; G03C1/30; G03C1/06; G03C1/30; (IPC1-7):**  
G03C1/30; G03C1/06

**- european:**

**Application number:** JP19930031553 19930222

**Priority number(s):** JP19930031553 19930222

**Report a data error here**

**Abstract of JP6250324**

**PURPOSE:**To improve trouble in a technique for making an image high contract with a hydrazine compd. when a high contract negative image is formed using a silver halide photographic sensitive material. **CONSTITUTION:**This silver halide photographic sensitive material contains a hydrazine compd. and a compd. represented by the formula (where each of R1-R3 is an alkyl, aralkyl, alkenyl or aryl and X is a counter anion but X does not exist in the case where a sulfo group is contained in each molecule). When a high contract image is formed using this silver halide photographic sensitive material contg. the hydrazine compd., the occurrence of pepper fog is suppressed by a hardening agent represented by the formula without reducing high contrast.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-250324

(43)公開日 平成6年(1994)9月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/30				
1/06	5 0 1			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平5-31553

(22)出願日 平成5年(1993)2月22日

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 金子 智

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 田中 章

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

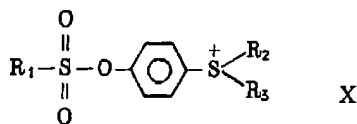
(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57)【要約】

【目的】ハロゲン化銀写真感光材料及びそれを用いた硬調ネガ画像形成方法に関するものであり、ヒドラジン化合物による硬調化技術において発生する故障に対する改良方法を提供する。

【構成】ヒドラジン化合物と下記化1で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【化1】



化1中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は同じでも異なってもよくアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、Xは対アニオンであり、分子内にスルホ基を含む場合にはXは存在しない。

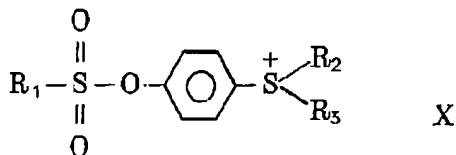
【効果】本発明のヒドラジン化合物を用いたハロゲン化銀写真感光材料による硬調画像の形成において、化1の

硬化剤を用いることにより硬調化を損なわずにベッターフォグの発生が改良された。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン化銀写真乳剤層を少なくとも1つ有し、該乳剤層又は他の少なくとも1つの親水性コロイド層にヒドラジン化合物と下記化1で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 【化1】



化1中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は同じでも異なってもよくアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、 $\text{X}$ は対アニオンであり、分子内にスルホ基を含む場合には $\text{X}$ は存在しない。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料及びそれを用いた超硬調ネガ画像形成方法に関するものであり、更に詳しくは、ヒドラジン化合物による硬調化技術において発生する故障に対する改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、印刷写真製版分野において印刷物のカラー化や複雑化が急速に進みつつある。そのため印刷の中間媒体である印刷用ハロゲン化銀感光材料（以下印刷感材という）への品質の向上と品質の安定に対する要求も年々増加している。従来から一般的印刷感材は高品質を達成するためにいわゆるリス現像処理適性が付与されている。しかし、リス現像においては、その現像処理液中に保恒剤である亜硫酸イオンを高濃度に含有することが機構的に無理であり、そのため現像液の安定性が非常に悪いことは当業者間では良く知られた事実である。リス現像の不安定さを解消し、かつリス現像処理並の硬調な画像を得るための技術としては、幾つか、その試みについて特許文献の開示を見ることができる。例えば、ヒドラジン化合物を使用し、硬調化画像を得る技術が特開昭53-16623号、同53-20921号、同53-20922号、同53-49429号、同53-66732号、同55-90940号、同56-67843号、同57-99635号、同62-73256号、同62-275247号、同62-178246号、同62-180361号、同63-121838号、同63-223744号、同63-234244号、同63-253357号、同64-90439号、特開平1-105943号、同2-25843号、同2-120736号、同2-37号、同2-8834号、同3-125134号、同3-184039号、同4-51143号等に開示されている。これらのヒドラジン化合物を含有している現像液のpH値が比較的高いレベルにあることが硬調な画像を得るために必要であって、この高いpH値が現像液の有効寿命を下げるという欠点があ

った。

【0003】これに対して、特開昭56-106244号では画像形成時にヒドラジン化合物及び現像促進量のアミノ化合物を含有することによって、硬調な画像を比較的低いpHで形成できるとしている。これらのヒドラジン化合物を用いる画像形成法は非常に硬調な画像を得ることができる。一般に現像処理液は適切な現像補充剤の補充がなされない場合には写真性能上好ましくないカブリの発生等があるが、ヒドラジンを用いたこの方法では現像処理液の疲労度がそれほど大きくない場合でも未露光部、例えば印刷感材におけるコンタクトスクリーンを用いた撮網時に網点間に黒胡麻のようなドット（以下ベツパーフォグという）の発生が見られ、商品価値上重大な欠点となり得る故障を引き起こすことがある。先に掲げた特開昭53-16623号、同53-20921号においては、上でのべたベツパーフォグを含むカブリの発生を、抑制剤であるベンゾトリアゾールをハロゲン化銀乳剤に含有させることにより抑制しているが、その効果は充分でなく、しかも硬調性が損なわれることもあり完成された技術であるとはいえない難かった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的はヒドラジン化合物を用いた硬調な画像を安定に形成し得るハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。第二の目的はベツパーフォグを含めたカブリ発生のない硬調なハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者らは鋭意研究の結果、ヒドラジン化合物を用いた硬調化技術の欠点であるベツパーフォグを含むカブリを抑制しつつ硬調性を損なわないハロゲン化銀写真感光材料を開発することができた。本発明の目的は、支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する写真感光材料において、該感光性ハロゲン化銀乳剤層或いはその他の親水性コロイド層にヒドラジン誘導体を含有し、上記感光性ハロゲン化銀乳剤層或いは親水性コロイド層が化1から選ばれる少なくとも1種によって硬化することによって達成された。

【0006】次に化1について詳しく説明する。化1に於て、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ は同じでも異なってもよくアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、 $\text{X}$ は対アニオンであり、分子内にスルホ基を含む場合には $\text{X}$ は存在しない。上記アルキル基は直鎖状または分岐状のものであってもよく更に適当な基（例えば、スルホ基、カルボキシ基等）やハロゲン原子（例えば、塩素、臭素原子等）で置換されていても良い。好ましくは炭素数1～15のものであり、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ヘキシル、スルホエチル、スルホプロピル、カルボキシメチル等である。アラルキル基としては、直鎖状または分岐状のものであっても良く更

3

に適当な基（例えば、スルホ基、カルボキシ基等）やハロゲン原子（例えば、塩素、臭素原子等）で置換されていても良い。好ましくは、炭素数7～15のものであり、例えば、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、2-カルボキシベンジル等である。アルケニル基としては、直鎖状または分岐状のものであっても良く、好ましくは、炭素数2～8であり、例えば、ビニル、アリル、ブテニル、オクテニル等であり、アリール基としては、フェニル、ナフチル、p-トリル、p-クロロフェ\*

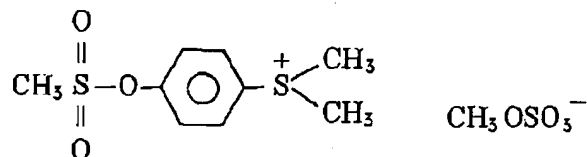
4

\*ニル、p-メトキシフェニル等である。Xは対アニオンを表し、好ましくは、メトサルフェート、ハロゲン（塩素、よう素）イオンである。

【0007】次に化1によって表される本発明の硬膜剤の代表的な例を示す。但し、本発明の硬膜剤がこれらに限定されるものではない。

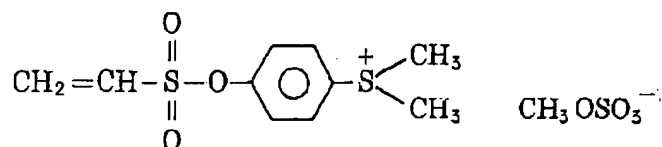
【008】

【化2】



【009】

※ ※ 【化3】

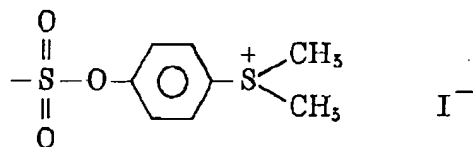


【0010】

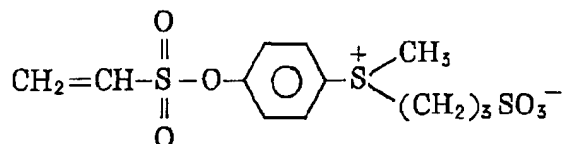
★ 【0011】

【化4】

【化5】

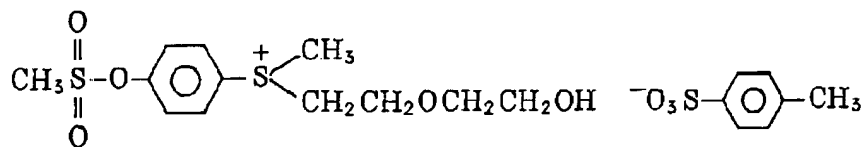


★



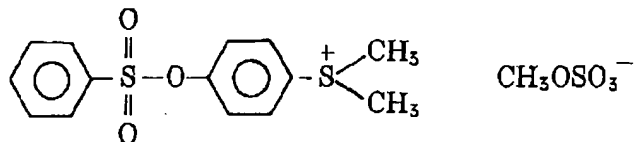
【0012】

☆ ☆ 【化6】



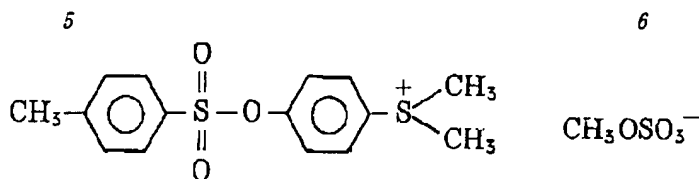
【0013】

◆40◆ 【化7】



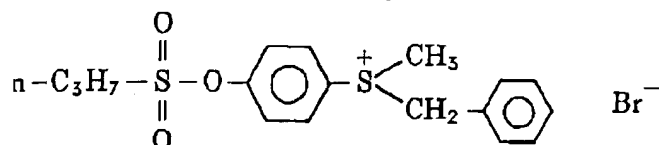
【0014】

【化8】



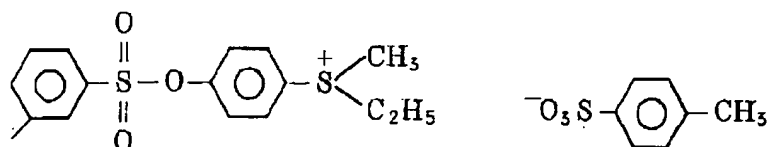
【0015】

\* \* 【化9】



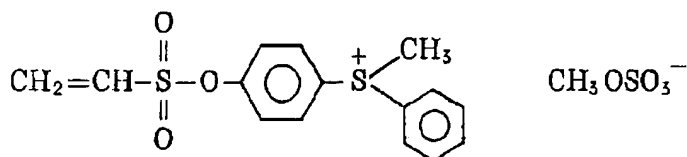
【0016】

※ ※ 【化10】



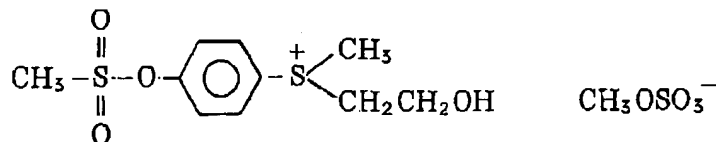
【0017】

★ ★ 【化11】



【0018】

☆ ☆ 【化12】



【0019】本発明の硬化方法として、前記硬膜剤とゼラチンとを接触反応させる全ての形態を包含し、特に写真感光材料の構成要素たる層状のゼラチン膜中で該化合物とゼラチンとを作用させる形態としては、化合物を塗布液に加えて塗布、乾燥する方法、化合物をゼラチンと予備的に反応させたものを塗布液に添加し、しかる後に塗布、乾燥する方法、一旦塗設した層の中に該化合物を含む塗布液を塗布して層を作り、乾燥する方法、また構成要素を塗設した後化合物を溶解した溶液に浸漬する方法、更には現像処理の前ないし途中でこの化合物を含む溶液に浸漬する方法等をとることができる。本発明に係る硬膜剤をゼラチン膜を形成するための塗布液中に添加する場合、その添加量は目的とするゼラチン膜中の種類、物理的性質、写真特性により異なるが概して塗布液中のゼラチンに対し、ゼラチンの乾燥状態量の0.01~100重量%、好ましくは0.1~10重量%である。またその添加時期は、ゼラチン膜を形成するための塗布液を調整する任意の段階で良いが、例えば、ハロゲン化銀乳剤に添加する場合には、一般にはハロゲン化銀乳剤の第二熟成後に添加するのが良い。より好ましく

は、塗布直前に添加する。

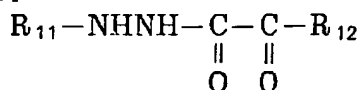
【0020】本発明の感光材料の感光性ハロゲン化銀乳剤層に用いるハロゲン化銀には特に限定はないが表面潜像型ハロゲン化銀乳剤がよく、ハロゲン化銀の種類としては塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、沃臭化銀、臭化銀などを用いることができるが、沃臭化銀又は塩沃臭化銀を用いる場合には、沃化銀の含有量は5モル%以下の範囲であることが好ましい。ハロゲン化銀粒子の形態、晶癖、サイズ分布等には特に限定はないが、粒子径0.7ミクロン以下のものが好ましい。ハロゲン化銀乳剤は、塩化金酸塩、三塩化金などの様な金化合物やロジウム、イリジウムの如き貴金属の塩や銀塩と反応して硫化銀を形成するイオウ化合物や、第1スズ塩、アミン類の如き還元性物質で粒子を粗大化しないで感度を上昇させることができる。又、ロジウム、イリジウムの如き貴金属の塩、赤血塩などの鉄化合物をハロゲン化銀粒子の物理熟成時又は核生成時に存在せしめることもできる。特に、ロジウム塩又はその錯塩の添加は、短い現像時間で超硬調の写真特性を達成するという本発明の効果を一層助長するので好ましい。

【0021】本発明に於て、表面潜像型ハロゲン化銀乳剤とは、内部感度より表面感度の高いハロゲン化銀粒子から成る乳剤をさし、この乳剤は好ましくは米国特許第4, 224, 401号明細書にて規定された表面感度と内部感度の差を持つものである。ハロゲン化銀乳剤は単分散であることが望ましく、特に上記の米国特許第4, 224, 401号にて規定された単分散性を持つ乳剤が好ましい。本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には水溶性ロジウム塩（例えば、二塩化ロジウム、三塩化ロジウム、六塩化ロジウム(III) 酸カリウム、六塩化ロジウム(III) 酸アンモニウムなど）を含んだほうが好ましく、添加時期として、これらロジウム塩は、乳剤製造時の第一熟成終了前に添加するほうが好ましい。ロジウム塩の添加量はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7}$ モル $\sim 1 \times 10^{-4}$ モルが好ましい。本発明で用いられるハロゲン化銀の、平均粒子サイズは好ましくは0.5 $\mu\text{m}$ 以下特に好ましくは0.1 $\sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲である。ハロゲン化銀粒子の形は立方体、八面体のような規則的なものでもよく、混合晶形のようなものでもよいが、比較的粒子サイズ分布の狭いいわゆる単分散乳剤であることが好ましい。ここでいう単分散乳剤とは、平均粒子サイズの $\pm 40\%$ の粒子サイズ域に全粒子数の90%、より好ましくは95%が入るような乳剤のことを言う。本発明におけるハロゲン化銀乳剤の調製のため可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としてはシングルジェット法、ダブルジェット法、銀イオン過剰下で形成させる逆混合法等のいずれの手段を用いてもよいが本発明の目的のためには、酸性溶液下で可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を同時に添加して粒子形成させるダブルジェット法が特に好ましい。この様にして調製されたハロゲン化銀乳剤は化学増感されていてもされていなくてもよい、実質的に明室と呼び得るセーフライト環境下での取扱性を向上する観点からは化学増感していないほうがむしろ好ましい。化学増感する場合は通常のイオウ増感、セレン増感、還元増感等が用いられる。

【0022】本発明に使用するヒドラジン化合物は好ましくは下記化13、化14で表わされる化合物である。

【0023】

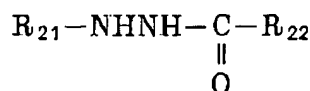
【化13】



(式中、 $R_{11}$ は芳香族基またはヘテロ環基を、 $R_{12}$ は水素原子、置換しても良いアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基を表わす。)

【0024】

【化14】



【0025】(式中、 $R_{21}$ 芳香族基またはヘテロ環基、 $R_{22}$ は水素原子、置換しても良いアルキル基、アリール基を表わす。)

【0026】次に化13、化14について詳しく説明する。ここで $R_{11}$ 、 $R_{21}$ で表わされる芳香族基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、ヘテロ環基としては、N、O、又はS原子の内少なくともひとつを含む5、6員環でありピリジル基、ベンゾチアゾリル基、キノリル基、チエニル基等が挙げられる。 $R_{11}$ 、 $R_{21}$ で表わされる芳香族基、ヘテロ環基には種々の置換基が導入できる。置換基としては、例えば、直鎖、分岐または環状のアルキル基（好ましくは炭素数1 $\sim 20$ のもの）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1 $\sim 20$ のもの）、置換アミノ基（好ましくは炭素数1 $\sim 20$ のアルキル基で置換されたアミノ基）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2 $\sim 30$ のもの）、スルホンアミド基（好ましくは炭素数1 $\sim 30$ を持つもの）、ウレイド基（好ましくは炭素数1 $\sim 30$ を持つもの）などがある。 $R_{12}$ で表される基のうち置換されても良いアルコキシ基としては炭素数1 $\sim 20$ のものであって、ハロゲン原子、アリール基などで置換されていても良く、アリールオキシ基としては単環のものが好ましく、又置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基等がある。 $R_{12}$ で表される基のうちで好ましいものは、置換されても良いアルコキシ基又はアミノ基である。アミノ基の場合には、アルキルアミノ基（例えば、エチルアミノ基、n-プロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基等）、置換されても良いアルキルアミノ基（例えば、3-ヒドロキシプロピルアミノ基、2, 3-ジヒドロキシプロピルアミノ基又は、-N-、-O-、-S-基を含むようなアルキル基例えば、メトキシエチルアミノ基、エチルチオエチル基等）が好ましい。

【0027】 $R_{22}$ は水素原子、置換しても良いアルキル基、アリール基を表すが、アルキル基としては直鎖、分岐または環状のアルキル基（炭素数1 $\sim 20$ のもの）であってアリール基としてはフェニル基、ナフチル基であり、これらアルキル基、アリール基へ導入される置換基としてはアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基、p-クロロフェノキシ等、ヘテロ環オキシ基（例えば、ピリジリオキシ基）、ヒドロキシ基、メルカプト基、シアノ基、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基）、ハロゲン原子（例えば、塩素、臭素）、アシル基（例えば、アセチル基、トリフルオロアセチル基）、アルキルスルファモイル基（例えば、メチルスルファモイル基）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ基）、アルキルカルバモイル基（例えば、N-メチルカルバモイル基）、アルコキシカルボニル基（例えば、エトキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基

(例えば、フェノキシカルボニル基)、アミノ基、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ基、N、N-ジメチルアミノ基)等である。R<sub>22</sub>として好ましくは、水素原子である。

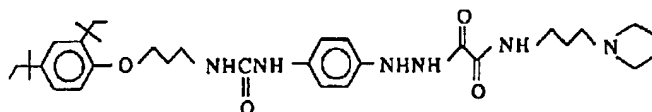
【0028】R<sub>11</sub>、R<sub>21</sub>はその中にカブラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基が組み込まれているものでも良い。バラスト基は8以上の炭素数を有する写真性に対して比較的不活性な基であり、例えば、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基等\*10

\*の中から選ぶことができる。R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>はその中にハロゲン化銀粒子表面に対して吸着を強める基が組み込まれているものでも良い。かかる吸着基としては、チオ尿素基、複素環チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基等の米国特許第4,355,105号に記載された基が挙げられる。

【0029】次に化13、化14によって表される代表的な化合物を以下に示す。

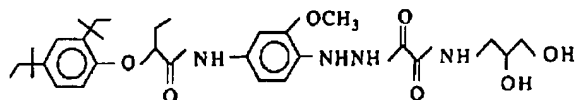
【0030】

【化15】



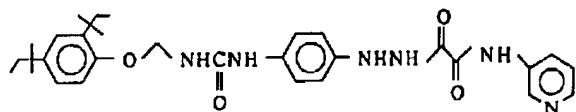
【0031】

※ ※ 【化16】



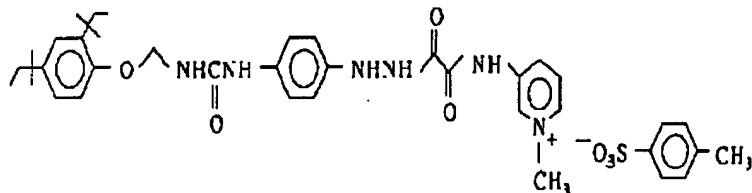
【0032】

★20★ 【化17】



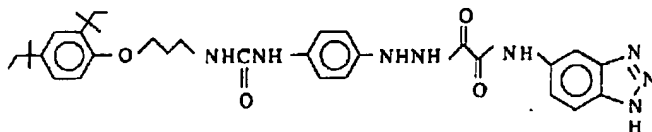
【0033】

☆ ☆ 【化18】



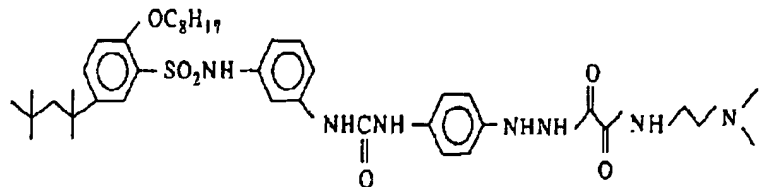
【0034】

◆ ◆ 【化19】



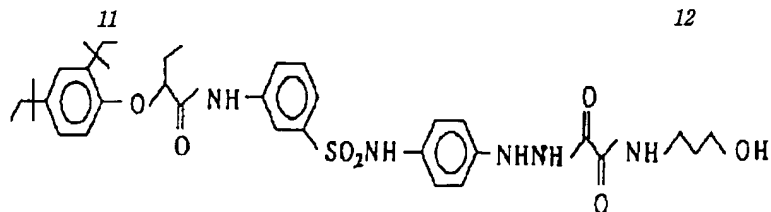
【0035】

\* \* 【化20】



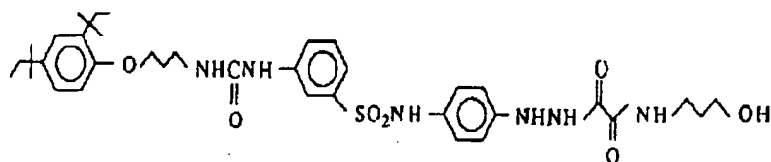
【0036】

【化21】



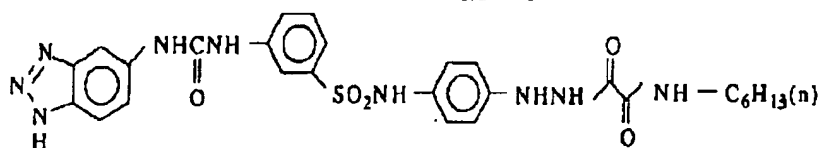
[0037]

\* \* [化22]



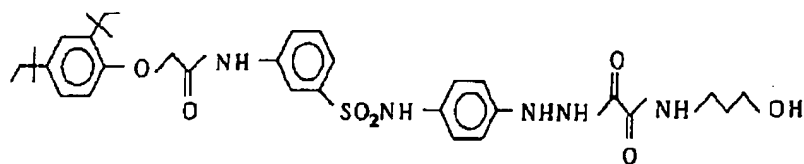
[0038]

※ ※ [化23]



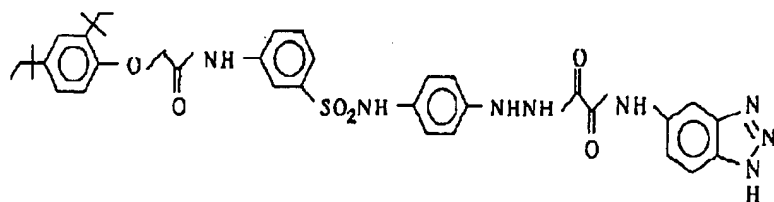
[0039]

★20★ [化24]



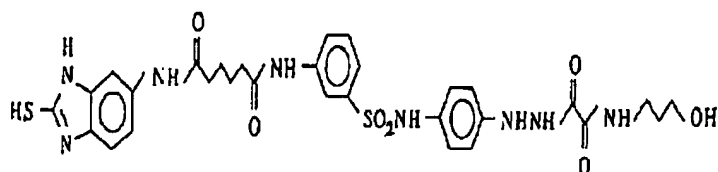
[0040]

☆ ☆ [化25]



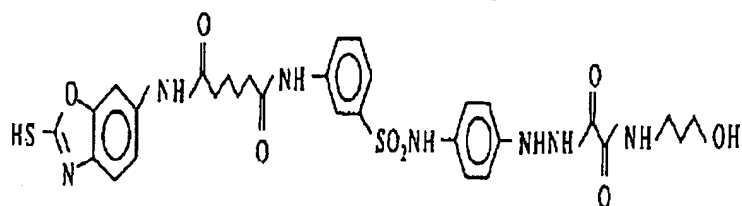
[0041]

◆ ◆ [化26]



[0042]

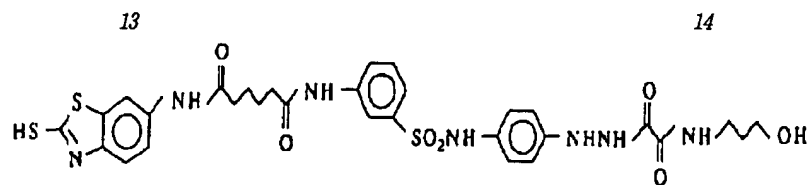
\* \* [化27]



[0043]

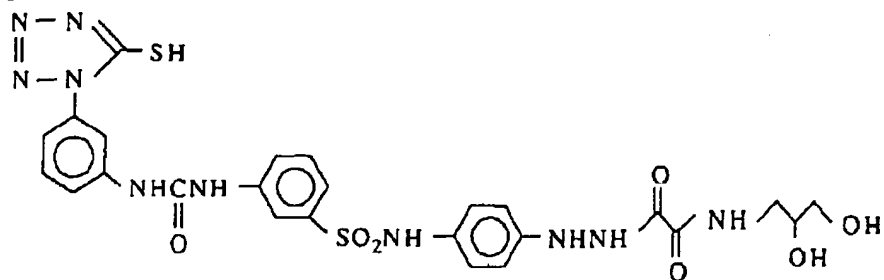
[化28]





[0044]

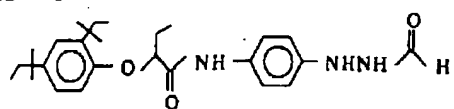
\* \* [化29]



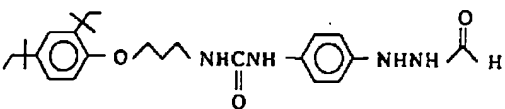
[0045]

※ [化31]

[化30]



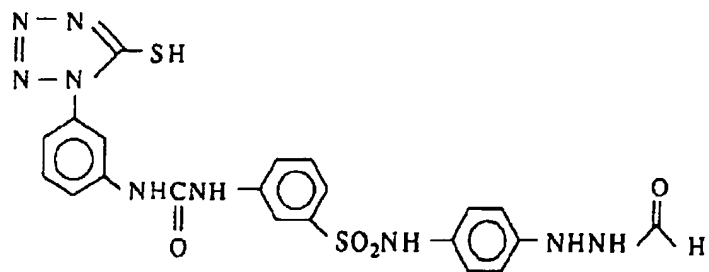
20



[0047]

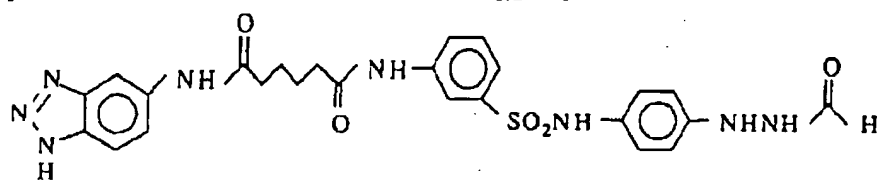
[0046]

※ [化32]



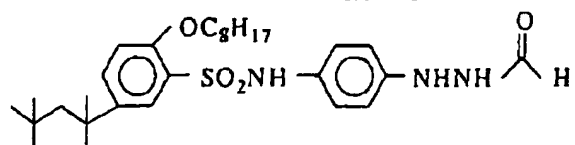
[0048]

★ ★ [化33]



[0049]

☆ ☆ [化34]

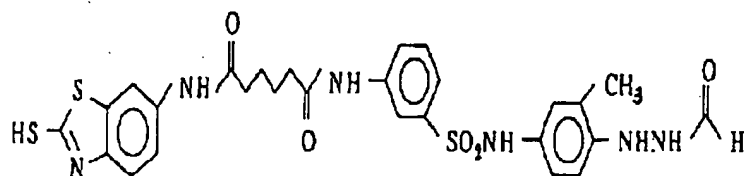


[0050]

[化35]

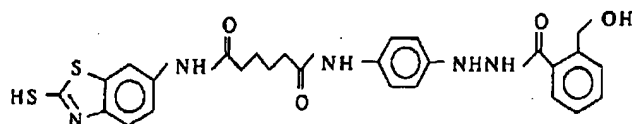
15

16



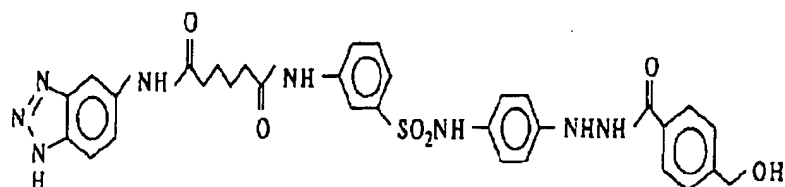
【0051】

\* \* 【化36】



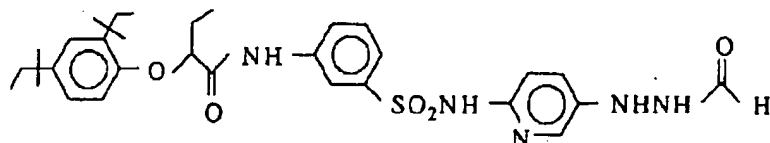
【0052】

※ ※ 【化37】



【0053】

★20★ 【化38】

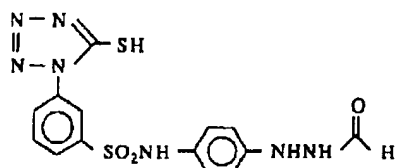


【0054】

☆ 【0055】

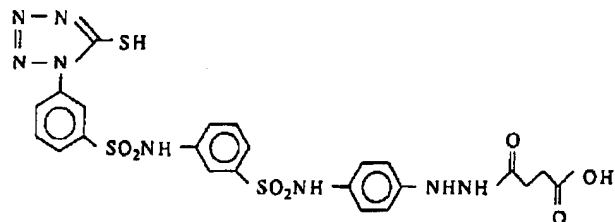
【化39】

【化40】



30

☆



【0056】本発明の感光材料に於いて化13、化14で示される化合物は表面潜像型ハロゲン化銀乳剤層に含有させるのが好ましいが、表面潜像型ハロゲン化銀乳剤層に隣接する親水性コロイド層に含有させてもよい。その様な層は下塗層、中間層、フィルター層、保護層、アンチハレーション層など、化13、化14で示される化合物が、ハロゲン化銀粒子へ拡散していくのを妨げない限り、どんな機能をもつ層であってもよい。層中での化13、化14の含有量は、用いられるハロゲン化銀乳剤の特性、化合物の化学構造及び現像条件によって異なる

ので、適当な含有量は、広い範囲にわたって変化しうるが、表面潜像型ハロゲン化銀乳剤中の銀1モル当たり約 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの範囲が実際上有用である。

【0057】本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類、その他によって分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素、およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシア

ニン色素に属する色素である。これらの増感色素は、単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよい。増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0058】本発明の感光材料の乳剤層や中間層に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いる事ができる。例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールの部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。ゼラチンとしては、石灰処理ゼラチンの他、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Phot. Japan, No. 16, P 30 (1966)に記載された様な酵素処理ゼラチンを用いてもよく、又、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0059】ヒドラジン化合物を用いた超硬調画像を得る方法に於いて明室下での取扱いを可能にするために従来のセーフライト染料を乳剤層中あるいは他の親水性コロイド層中に添加してもよい。本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。即ち、アゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノチアゾール類、ベンゾチアゾール類、メルカプトテトラゾール類；メルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類、チオケト化合物；アザインデン類；など従来よりカブリ防止剤又は安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。これらの中で、特に好ましいのは、ベンゾチアゾール類（例えば5-メチルベンゾチアゾール類）及びニトロインダゾール類（例えば5-ニトロインダゾール）である。これらの化合物は、処理液に含有させてもよい。

【0060】本発明の写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に無機又は有機の硬膜剤を含有してもよい。例えばクロム塩（クロムミョウバンなど）、アルデヒド類、（ホルムアルデヒド、グリオキサールなど）、N-メチロール化合物、ジオキサン誘導体

（2, 3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、などを単独又は組み合わせて用いることができる。

【0061】本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層又は他の親水性コロイド層には、塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良（例えば、現像促進、硬調化、増感）など種々の目的で界面活性剤を含んでよい。例えばサポニン（ステロイド系）、アルキレンオキサイド誘導体（ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類など）、グリシドール誘導体（アルケニルコハク酸ポリグリセリドなど）、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤、アルキルカルボン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類などの様な、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類などの両性界面活性剤、脂肪酸あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

【0062】本発明に用いる写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に、寸度安定性の改良などの目的で、水不溶又は難溶性合成ポリマー分解物を含むことができる。例えば、アルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、オレフィン、スチレンなどの単独もしくは組合せ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、スチレンスルホン酸等の組合せを単量体成分とするポリマーを用いることができる。

【0063】本発明のハロゲン化銀感光材料を用いて超硬調の写真特性を得るには、従来のリス現像液や米国特許第2, 419, 975号明細書に記載されたpH13に近い高アルカリ現像液を用いる必要はなく、安定な現像液を用いることができる。即ち、本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、保恒剤としての亜硫酸イオンを十分に（特に0.15モル/l以上）含んだ現像液を用いることができ、また、pH9.5以上、特に10~12.3の現像液によって十分に超硬調のネガ画像を得ることができる。

【0064】

【実施例】以下に本発明を実施例により説明するが、本発明を何ら限定するものではない。

【0065】40℃に保ったゼラチン水溶液中に硝酸銀とハライド水溶液（KBr40mol%, NaCl60mol%）をpH3、

19

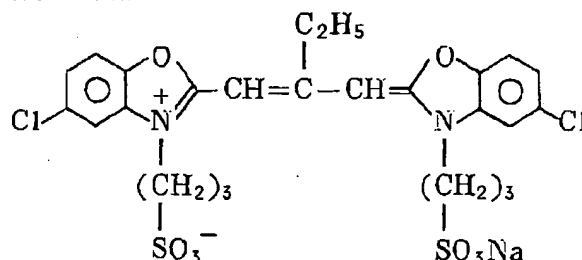
0、pAg 7.5に保ちながらコントロールダブルジェット法により同時に60分間に加え、平均粒径0.25 $\mu$ mの単分散塩臭化銀乳剤を調製した。この乳剤を常法により脱塩、水洗を行った後、塩臭化銀1モル当りチオ硫酸ナトリウム15mgを添加し、60℃で60分間化学熟成を行った。の乳剤に6-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデンを1g/Ag 1mol加えた。増感色素として化41を300mg/Ag 1mol、また、ポリエチレングリコールを250mg/Ag 1mol、例示のヒドラジン化合物を表1のように添加した。こうして得られた乳剤にポリエチレン\*

20

\*アクリレートの分散物を2g/m<sup>2</sup>、ゼラチンを2.5g/m<sup>2</sup>、AgX粒子を銀換算量で3.5g/m<sup>2</sup>、例示の硬膜剤と比較として化42、化43、化44の硬膜剤を0.5ミリモル/m<sup>2</sup>を加えた後ポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布銀量が3.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布した。この乳剤層の上層に保護層としてゼラチン溶液を塗布し、ゼラチン塗布量が1g/m<sup>2</sup>となるようにした。

【0066】

【化41】



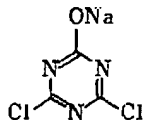
【0067】

【化42】

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$$

【0068】

【化43】



【0069】

【化44】

HCHO

&lt;現像液&gt;

ハイドロキノン

30.0g

4-ヒドロキシベンゾイル-4-メチル-1-フェニル-3-ピリゾリドン

0.3g

亜硫酸ナトリウム

75.0g

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

1.0g

リン酸三カリウム

80.0g

臭化カリウム

2.0g

水酸化ナトリウム

13.0g

5-メチルベンゾトリアゾール

0.3g

1-ジエチル-2,3-ジヒドロ-4H-ピリジン

17.0g

水を加えて

11

水酸化カリウムでpH11.3に合わせる。

【0072】

【表1】

30 【0071】

※

20※【0070】このようにして得られた試料を光楔を通してタングステンランプを光源としたプリンターで露光した後、下記組成の現像液で38℃で20秒間現像し、停止、定着、水洗、乾燥した。これらの感度、コントラスト、及びベーパーフォグを評価した。コントラストは特性曲線の直線部の傾き(tan $\theta$ )で表し、ベーパーフォグの発生度合いを(4)は全く発生なし、(3)は一視野に1~3個、(2)は少ないが低品位、(1)は著しく発生 of 4段階にランク付けした。結果を表2に示す。

試料 No.	ヒドラジン化合物		硬 膜 剤		備 考
	種 類	添加量 (mol/AgI/mol)	種 類	添加量 (mol/AgI/mol)	
1	—	—	化42	$5 \times 10^{-5}$	比 較
2	化15	$2 \times 10^{-5}$	“	“	“
3	化21	“	化43	$2 \times 10^{-5}$	“
4	化25	“	化44	“	“
5	化26	“	化42	$5 \times 10^{-5}$	“
6	化15	“	化2	“	本発明
7	化21	“	化3	“	“
8	化25	“	化5	“	“
9	化26	“	化6	“	“
10	化29	“	化7	$1 \times 10^{-4}$	“
11	化34	“	化10	“	“
12	化39	“	化12	“	“

【0073】

【表2】

試料 No.	備 考	感 度	コント ラスト	ベッパ ー フォグ
1	比 較	8 0	6	4
2	"	1 0 3	1 3	2
3	"	1 0 0	1 2	1
4	"	"	1 3	2
5	"	9 4	1 2	1
6	本発明	1 1 0	1 5	4
7	"	1 2 5	1 6	4
8	"	1 1 5	1 8	4
9	"	1 2 0	1 7	4
1 0	"	1 3 0	1 9	4
1 1	"	1 2 0	1 5	3
1 2	"	1 2 5	1 8	3

【0074】なお、表2における感度は相対感度で表している。

【0075】実施例2。実施例1と同様に40℃に保ったゼラチン水溶液中に硝酸銀水溶液とハライド水溶液（KBr40mol%, NaCl60mol%）をpAgを7.5、pH3.0に保ちながらコントロールダブルジェット法により同時に60分間で加えた。この乳剤を常法により脱塩、水洗を行った後、ゼラチンを加えて再分散を行い、平均粒径0.25μmの単分散塩臭化銀乳剤Em-1を調製した。次にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム1×10<sup>-6</sup>mol/Ag1molをハライド水溶液に加えた以外はE\*

\*m-1と同様の方法により、平均粒径0.25μmの単分散塩臭化銀乳剤Em-2を調製した。続いて三塩化ロジウム三水塩2×10<sup>-7</sup>mol/Ag1molをハライド水溶液に加えた以外はEm-1と同様の方法により、平均粒径0.25μmの単分散塩臭化銀乳剤Em-3を調製した。これらEm-1、2及び3の各乳剤に実施例1.と同様に化学熟成から塗布までの操作を施し、試料No.13~No.18を得た。以後、露光、現像及び評価も実施例1の方法に従って行った。結果を表3に示す。

【0076】

【表3】

試料 No.	乳 剤	ヒドラ ジン 化合物	硬 膜 剤		相対 感度	コント ラスト	ベッ パー フォグ
			種類	添加量 (mol/gGel)			
13	Em-1	化21	化2	5×10 <sup>-5</sup>	99	17	2
14	"	"	化42	1×10 <sup>-4</sup>	100	17	3
15	Em-2	化26	化2	5×10 <sup>-5</sup>	90	16	4
16	"	"	化42	1×10 <sup>-4</sup>	91	15	3
17	Em-3	化21	化2	5×10 <sup>-5</sup>	80	21	4
18	"	"	化42	1×10 <sup>-4</sup>	82	20	3

【0077】表2、3から明らかなように、本発明により得られた試料は感度及びコントラストを損なうことなくベッパーフォグの発生を抑制しており、また、イリジウム、ロジウム等のドーピングした乳剤においても著しいベッパーフォグ抑制効果があるものの硬調化作用に對

しては何ら悪影響を及ぼさない。

【0078】

【発明の効果】本発明のヒドラジン化合物を用いたハロゲン化銀写真材料による硬調画像の形成において、化1の硬化剤を用いることにより硬調化を損なわずにベッパ

(14)

特開平6-250324

25

ーフォグの発生が改良された。

26